

МЕРКУРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГАЛОГЕНОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

Р. Д. ГЛУХОВСКАЯ, Н. А. УГОЛЬНИКОВ и З. М. МУРАВЬЕВА

(Представлено проф. докт. хим. наук Б. В. Троновым)

Ранее нами была предложена бомба для разложения органических веществ [1] и разработан меркуриметрический метод определения галогенов с дифенилкарбазоном [2, 3], а также с β -нитрозо- α -нафтолом [4, 5] в качестве индикаторов. Недостатки, присущие этим индикаторам, побудили нас провести некоторые исследования, в результате которых для меркуриметрического определения хлоридов, бромидов и иодидов был предложен новый смешанный индикатор [6], представляющий смесь дифенилкарбазона с β -нитрозо- α -нафтолом.

В настоящей работе описывается метод определения галогенов с применением смешанного индикатора в различных органических соединениях, в том числе галогенопроизводных лигнина.

Сущность метода. Органическое вещество, содержащее галоген, разлагают нагреванием с металлическим натрием в стальной бомбе [1], с последующим меркуриметрическим определением галогенида со смешанным индикатором [6].

Реактивы

Натрий металлический х. ч.

Нитрат окисной ртути 0,025 н.

Хлористый натрий х. ч. 0,02 н

Азотная кислота 6 н и 1 н, не содержащая галогенидов.

Спирт этиловый (ректификат).

Фенолфталеин 1-проц. спиртовый раствор.

Дифенилкарбазон 1-проц. спиртовый раствор [7].

β -Нитрозо- α -нафтол 3-проц. спиртовый раствор ¹⁾.

Выполнение анализа. Навеску вещества 10—20 мг берут в трубочке по разности, а в случае жидких веществ в запаянных ампулах [8] помещают на дно пробирки (бомбы) и прибавляют 50—70 мг металлического натрия. Бомбу закрывают и нагревают пламенем газовой горелки (с воздушным дутьем) в продолжение 2—3 минут при температуре красного каления. Затем бомбу охлаждают погружением в стакан с холодной водой, освобождают пробирку от пробки и растворяют не вошедший в реакцию натрий этиловым спиртом ²⁾. Содер-

¹⁾ β -Нитрозо- α -нафтол, полученный по Генрикусу и Ильинскому [7], необходимо перекристаллизовать из разбавленного спирта.

²⁾ Все вышеописанные операции, начиная от прибавления металлического натрия, проводят в очках.

жимое пробирки фильтруют в коническую колбу емкостью на 50 мл, промывают бомбу несколько раз водой, каждый раз протирая стенки ее стеклянной палочкой с резиновым наконечником до тех пор, пока весь галогенид количественно не будет перенесен в колбочку (проба с AgNO_3 или $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$).

К щелочному раствору галогенида прибавляют 1 каплю фенолфталеина и по каплям 6 н азотной кислоты до исчезновения малиновой окраски раствора. Затем добавляют еще одну каплю азотной кислоты и кипятят раствор до тех пор, пока объем его не уменьшится до 1,5—2 мл. Колбу охлаждают, прибавляют к бесцветному раствору 1—2 капли 1 н азотной кислоты, 2—3 мл спирта (в случае анализа йодсодержащих веществ: на каждый мг йода—2 мл спирта), 1 каплю дифенилкарбазона, 1 каплю β -нитрозо- α -нафтола и титруют из микробюретки раствором меркуринитрата до изменения окраски из желто-зеленой в красную.

$$\% \text{ галогена} = \frac{a \cdot T \cdot 100}{v}, \text{ где}$$

v — расход меркуринитрата, мл,

T — титр раствора меркуринитрата по галогениду,

a — навеска вещества в г.

Приготовление и установка титра раствора меркуринитрата. 4—5 г нитрата окисной ртути отвешивают на технических весах, прибавляют несколько мл дистиллированной воды и по каплям 6 н азотной кислоты (около 0,5 мл) до полного растворения соли. Доливают дистиллированной водой до 1 л и оставляют стоять до следующего дня. В случае выпадения осадка, раствор фильтруют и устанавливают его титр по хлористому натрию. Для этого готовят титрованный раствор хлористого натрия (приблизительно 0,02 н), переносят 5 мл его в коническую колбу, добавляют 1 каплю 6 н азотной кислоты и кипятят содержимое колбы до тех пор, пока объем раствора не уменьшится до 1,5—2 мл. Раствор охлаждают, прибавляют 1 каплю 1 н азотной кислоты, 2—3 мл спирта, 1 каплю дифенилкарбазона, 1 каплю β -нитрозо- α -нафтола и титруют из микробюретки до перехода окраски из желто-зеленой в красную.

Некоторые результаты определения галогенов в хлор-, бром- и йодпроизводных органических соединений и галогенопроизводных лигнина, содержащих, кроме хлора, азот, фосфор и серу, приведены в табл. 1 и 2.

Как показывают данные таблиц, меркуриметрический метод с применением смешанного индикатора позволяет довольно точно определять галогены в органических соединениях. Метод отличается простотой и непродолжительностью анализа.

Выводы

Описан меркуриметрический метод определения галогенов со смешанным индикатором. Метод позволяет довольно точно и быстро определять хлор, бром и йод в различных классах органических соединений, в том числе галогенопроизводных лигнина, содержащих кроме галогена азот, фосфор и серу.

Таблица 1

Определение галогенов в некоторых органических галогенопроизводных

№ п/п	Вещество	Содержание галогена %		Ошибка, %
		найдено	рассчитано	
1	Хлоруксусная кислота	37,86	37,52	+0,34
		37,98		+0,46
2	Хлорбензойная кислота	22,20	22,64	-0,44
		22,46		-0,18
3	Гексахлорбензол	74,59	74,71	-0,12
		74,46		-0,25
4	Трихлоранилин	54,04	54,16	-0,12
		53,84		-0,32
5	Триброманилин	72,83	72,68	+0,15
		72,97		+0,29
6	Триброммезитилен	67,36	67,17	+0,19
		67,42		+0,25
7	Дибромдифенил	51,04	51,23	-0,19
		51,00		-0,23
8	Трибромтолуол	73,11	72,93	+0,18
		73,16		+0,23
9	Триподфенол	80,89	80,71	+0,13
		81,02		+0,31
10	Иодоформ	96,94	96,69	+0,25
		96,83		+0,14
11	Фурамон	47,82	47,51	+0,31
		47,64		+0,13
12	Сергозин	52,29	52,02	+0,27
		52,37		+0,35

Таблица 2

Определение хлора в некоторых галогенопроизводах лигнина

№ пп	Хлорлигнин	Найдено хлора, %	
1	Препарат № 1	29,5	30,1
2	—“— № 2	26,7	26,8
3	—“— № 4	18,5	18,1
4	—“— № 18	8,4	8,5
5	—“— № 18a	12,6	12,4
6	—“— № 25	3,6	3,5
7	—“— № 19	5,5	5,1
8	—“— № 23	3,9	4,2
9	—“— № 48	20,9	21,2
10	—“— № 48a	14,0	13,7
11	—“— № 48b	18,6	18,9

ЛИТЕРАТУРА

1. Глуховская Р. Д., Угольников Н. А. Труды ТГУ, 145, 173, 1957.
2. Угольников Н. А., Глуховская Р. Д. Ученые записки ТГУ, 26, 173, 1955.
3. Глуховская Р. Д., Труды ТГУ, 145, 77, 1957.
4. Глуховская Р. Д., Угольников Н. А. Ученые записки ТГУ, 29, 130, 1959.
5. Глуховская Р. Д., Угольников Н. А. Ученые записки ТГУ, 29, 134, 1959.
6. Глуховская Р. Д., Угольников Н. А. Известия вузов, серия „Химия и химическая технология“, 3, №1, 49, 1960.
7. Кульберг А. М. Синтезы органических реактивов. Госхимиздат, 1947.
8. Коршун М. О., Гельман Н. Э. Новые методы элементарного микроанализа, Госхимиздат, стр. 84 и 111, 1949.

